

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-312027
(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498
G03C 5/08

(21)Application number : 2001-043706 (71)Applicant : KONICA CORP
(22)Date of filing : 20.02.2001 (72)Inventor : HIRAI KATSURA

(30)Priority
Priority number : 2000044358 Priority date : 22.02.2000 Priority country : JP

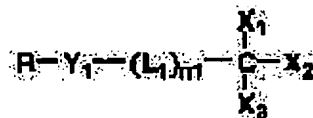
(54) HEAT DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

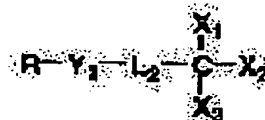
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photographic sensitive material having high sensitivity, less liable to fog, nearly free of fogging and a sensitivity change in storage, nearly free of fogging, a change of fog density and the deterioration of a color tone particularly due to printout and ensuring good image stability after printout and to provide an image forming method using the sensitive material.

SOLUTION: The heat developable photosensitive material has a photosensitive layer containing at least a) an organic silver salt, b) photosensitive silver halide, c) a reducing agent and d) a halogen compound of formula (1a), (1b) or (1c) on the base and contains an isocyanate compound. In the image forming method, the photosensitive material is exposed with a laser and developed by heating.

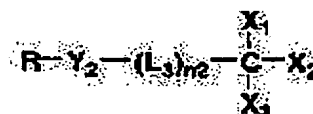
一般式(1a)



一般式(1b)



一般式(1c)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-312027

(P 2 0 0 1 - 3 1 2 0 2 7 A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコード (参考) |
|----------------------------|------|------------|-------------|
| G03C 1/498 | 504 | G03C 1/498 | 504 |
| | 502 | | 502 |
| 5/08 | 351 | 5/08 | 351 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全27頁)

(21) 出願番号 特願2001-43706 (P 2001-43706)

(22) 出願日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(31) 優先権主張番号 特願2000-44358 (P 2000-44358)

(32) 優先日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270
コニカ株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 平井 桂
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式
会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BB00
BB11 BB27 BB28 CA00 CA22
CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料及び画像形成方法

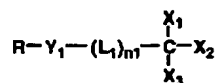
(57) 【要約】

【課題】 高感度でかぶりの発生が少なく、保存時のかぶり生成や感度変動が抑制され、特にプリントアウトによるかぶり濃度やその変動、色調劣化が抑制され、プリントアウト後の画像安定性が良好な熱現像写真感光材料およびそれを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも a) 有機銀塩、b) 感光性ハロゲン化銀、c) 還元剤、および d) 一般式(1a)～(1c)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。上記の熱現像感光材料がイソシアネート化合物を含有する。前記する熱現像感光材料をレーザー露光し、加熱現像する画像形成方法。

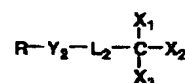
【化1】

一般式(1a)



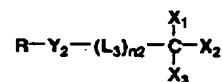
【化2】

一般式(1b)



【化3】

一般式(1c)

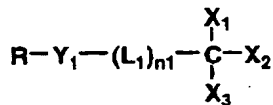


【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)下記一般式(1a)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

一般式(1a)

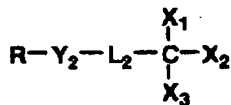


式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 及び X_3 、少なくとも1つはハロゲン原子である。 L_1 はスルホニル基を表し、 $n1$ は0又は1を表す。 Y_1 は $-\text{N}(\text{R}_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又は $-(\text{R}_1)\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)-$ を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。 R は水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 は互いに脂環式基を形成してもよい。

【請求項2】支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)下記一般式(1b)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

【化2】

一般式(1b)



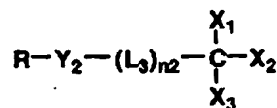
式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 及び X_3 、少なくとも1つはハロゲン原子である。 L_2 はカルボニル基又はスルフィニル基を表し、 Y_2 は単結合、 $-\text{N}(\text{R}_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又は $-(\text{R}_1)\text{C}=\text{C}$

$(\text{R}_2)-$ を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。 R は水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 は互いに脂環式基を形成してもよい。

【請求項3】支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)下記一般式(1c)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

【化3】

一般式(1c)



式中、 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。ただし、 X_1 、 X_2 及び X_3 、少なくとも1つはハロゲン原子である。 L_3 はスルホニル基、カルボニル基又はスルフィニル基を表し、 $n2$ は2又は3を表す。 Y_2 は単結合、 $-\text{N}(\text{R}_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又は $-(\text{R}_1)\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)-$ を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表す。 R は水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換の脂肪族基を表す。 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 は互いに脂環式基を形成してもよい。

【請求項4】イソシアネート化合物を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の熱現像感光材料。

【請求項5】イソシアネート化合物がポリイソシアネート化合物である請求項4記載の熱現像感光材料。

【請求項6】請求項1～4のいずれか1項に記載の熱現像感光材料にレーザー露光し、加熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料及びそれを用いた画像形成方法に関し、詳しくは形成される画像のかぶりを改良する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題になっており、近年では環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。この種の技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン(Morgan)による「ドライシルバ写真材料(Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991)等に記載の感光材料が知られている。これらの感光材料は通常、80℃以上の温度で現像が行われるので、熱現像材料と呼ばれている。

【0003】この様な熱現像材料は通常、還元可能な銀源(例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒(例えばハロゲン化銀)及び還元剤を有機のバインダーマトリクス

中に分散した状態で含有し、常温で安定であるが、露光

後高温に加熱した場合に還元可能な銀源（酸化剤として作用する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀を生成する。この酸化還元反応は露光で生じた潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】しかし、上記熱現像材料には画像のない白地部分に望ましくない銀の生成が生じかぶりを形成するという欠点がある。この画像のかぶりを抑制する技術として、これまで様々なハロゲン化合物を用いる方法が提案されており、例えば米国特許第3,874,946号、同4,459,350号、同5,340,712号、同4,756,999号、同5,594,143号、同5,594,143号、特開昭58-59439号、同59-46641号、同59-57233号等に開示されている。

【0005】また、特開平6-208193号には、保存期間中のかぶり安定性を改良する手段としてイソシアネート基を有する化合物とハロゲン化かぶり防止剤を併用する光熱写真エマルジョンが開示されている。

【0006】しかしながら、上記技術はかぶり防止の効果が充分でなく、あるいはかぶり防止効果が高いものは、感度低下を引き起こすなどの問題があり改善が必要であった。また、感光材料を保存し経時させた際、かぶりが上昇したり感度が変動する問題があった。さらに、現像後、室内光やシャカステン光に曝射した時に生じるかぶり上昇（プリントアウト）や、曝射中のプリントアウト濃度変動、プリントアウトによる色調劣化、あるいはプリントアウト後の画像の経時安定性はまだ不十分であった。また、現像時間を短くするため現像温度を上げるなど条件を強化した場合にかぶりが増してしまう欠点もあり、このような問題のないかぶり防止剤の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でかぶりの発生が少なく、保存時のかぶり生成や感度変動が抑制され、特にプリントアウトによるかぶり濃度やその変動、色調劣化が抑制され、プリントアウト後の画像安定性が良好であり、また現像温度を上げるなど条件を強化した場合にかぶりが増してしまう欠点が改良された熱現像写真感光材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記本発明の課題を解決する本発明の構成は下記である。

(1) 支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)一般式(1a)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)一般式(1b) 50

で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

(3) 支持体上に、少なくともa)有機銀塩、b)感光性ハロゲン化銀、c)還元剤、及びd)一般式(1c)で表されるハロゲン化合物を含有する感光層が設けられていることを特徴とする熱現像感光材料。

(4) イソシアネート化合物を含有することを特徴とする上記(1)、(2)又は(3)記載の熱現像感光材料。

(5) イソシアネート化合物がポリイソシアネート化合物である上記(4)記載の熱現像感光材料。

(6) 上記(1)～(4)のいずれか1項に記載の熱現像感光材料にレーザー露光し、加熱現像することを特徴とする画像形成方法。

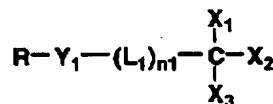
【0009】

【発明の実施の形態】一般式(1a)又は(1b)で表される化合物について説明する。

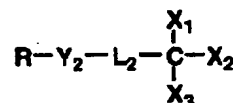
【0010】

【化4】

一般式(1a)



一般式(1b)



【0011】前記一般式(1a)及び(1b)において、 X_1 、 X_2 及び X_3 は水素原子又は任意の置換基を表すが、 X_1 、 X_2 及び X_3 の少なくとも1つはハロゲン原子である。ハロゲン原子はF、Cl、Br、Iであり、2つ以上置換した場合、同一でも異なってもよい。好ましくは、Cl又はBrであり、より好ましくはBrである。

【0012】ハロゲン原子以外の置換基は任意であるが、好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、リン酸アミド基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ヘテロ環基などが挙げられる。これらのうち、電子吸引性基すなわちトリハロメチル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、

カルバモイル基、スルファモイル基等が好ましい。特に好ましくは、 X_1 、 X_2 及び X_3 のすべてがハロゲン原子であることであり、更に好ましくは X_1 、 X_2 及び X_3 のすべてがBrであることである。

【0013】 Y_1 及び Y_2 は $-N(R_1)-$ 、硫黄原子、酸素原子、セレン原子又は $-(R_2)C=C(R_3)-$ を表し、 Y_2 はこの他に単結合を表す。 R_1 、 R_2 及び R_3 は各々水素原子又は任意の置換基を表すが、該置換基として好ましくは、 $-N(R_1)-$ 、酸素原子及びビニル基である。 Y_1 が $-N(R_1)-$ である場合、 R_1 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくはRと R_1 により脂環式基を形成することである。

【0014】Rは、水素原子、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換の脂肪族基を表すが、脂肪族基が好ましい。

【0015】Rが脂肪族基の場合、アルキル基は好ましく、一方また該脂肪族基が前記一般式(1a)及び(1b)に記載されると同様の $-Y_1-(L_1)n_1-CX_1X_2X_3$ 基または $-Y_1-L_1-CX_1X_2X_3$ 基を有する場合は好ましい。この場合において、一般式(1a)においては $-Y_1-(L_1)n_1-CX_1X_2X_3$ 基である場合が好ましく、一般式(1b)においては $-Y_1-L_1-CX_1X_2X_3$ 基である場合が好ましい。

【0016】また、Rが脂肪族基の場合、該脂肪族基が前記2つの基を複数(好ましくは合計で2乃至4つ)当該脂肪族基に有する場合も好ましい。この場合においても、一般式(1a)においては $-Y_1-(L_1)n_1-CX_1X_2X_3$ 基が好ましく、一般式(1b)においては $-Y_1-L_1-CX_1X_2X_3$ 基が好ましい。

【0017】ここで、 Y_1 、 L_1 、 n_1 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 Y_2 、 L_2 はそれぞれ一般式(1a)及び(1b)におけるものと同義である。

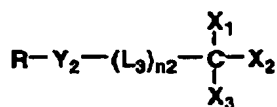
【0018】 L_1 は、スルホニル基を表し、 L_2 はカルボニル基又はスルフィニル基を表す。 L_2 のカルボニル基又はスルフィニル基より L_1 のスルホニル基の方が好ましい。 n_1 は0又は1を表すが、好ましくは1である。

【0019】次に、一般式(1c)で表される化合物について説明する。

【0020】

【化5】

一般式(1c)



【0021】一般式(1c)において、 X_1 、 X_2 及びX

並びにRは一般式(1a)又は(1b)と同義であり、Rは脂肪族基の場合が好ましい。

【0022】Rが脂肪族基の場合、アルキル基は好ましく、一方また該脂肪族基が前記一般式(1c)に記載されると同様の $-Y_2-(L_3)n_2-CX_1X_2X_3$ 基を有する場合は好ましい。

【0023】また、Rが脂肪族基の場合、該脂肪族基が前記の基を複数(好ましくは2乃至4つ)当該脂肪族基に有する場合も好ましい。

【0024】ここで、 Y_2 、 n_2 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 L_3 はそれぞれ一般式(1c)におけるものと同義である。

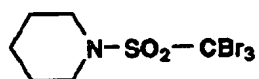
【0025】 Y_2 は一般式(1b)の Y_1 と同義である。 Y_2 は、好ましくは、 $-N(R_1)-$ 、酸素原子及びビニル基である。 Y_2 が $-N(R_1)-$ である場合、 R_1 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくはRと R_1 により脂環式基を形成することである。 L_3 はスルホニル基、カルボニル基又はスルフィニル基を表すが、好ましくはスルホニル基である。 n_2 は2又は3を表し、好ましくは2である。

【0026】一般式(1a)～(1c)で表されるハロゲン化合物はバラスト基を有することができる。ここでいうバラスト基とは総炭素数8以上、好ましくは8～100、より好ましくは8～60、更に好ましくは10～40に相当する大きさを有する置換基をいう。バラスト基として好ましくは、脂肪族炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基など)、アリール基、ヘテロ環基及びこれらの基とエーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、アミノ基、スルホニル基、ホスホニル基などの基との組み合わせからなる基である。また、バラスト基はポリマーであってもよい。バラスト基の具体例としては、例えばリサーチディスクロージャー誌(Research Disclosure)1995/2, 37938, 82頁～89頁、特開平1-280747号、同1-283548号等に記載のものが挙げられる。バラスト基として好ましくは、総炭素数7～50、より好ましくは10～30のものである。バラスト基は、一般式(1a)～(1c)における Y_1 又は Y_2 が表す $-N(R_1)-$ 、 $-(R_2)C=C(R_3)-$ における R_1 、 R_2 及び R_3 が表す置換基、Rが表す脂肪族基、 X_1 、 X_2 及び X_3 が表す置換基として付加することができる。

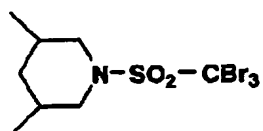
【0027】次に、一般式(1a)～(1c)で表される化合物の具体例を次に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

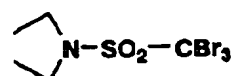
【化6】

1a-1
7

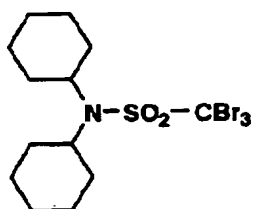
1a-2



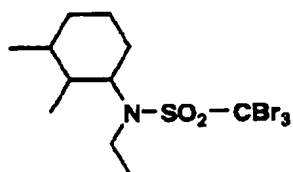
1a-3



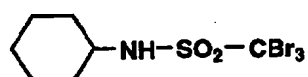
1a-4



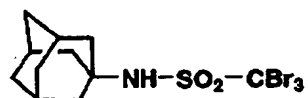
1a-5



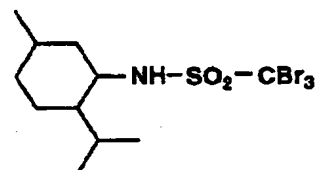
1a-6



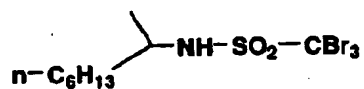
1a-7



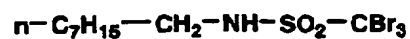
1a-8



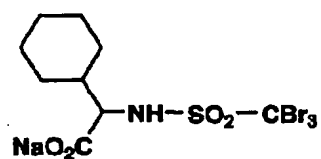
1a-9



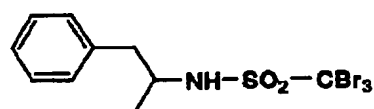
1a-10



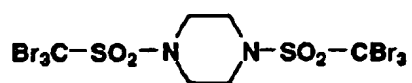
1a-11



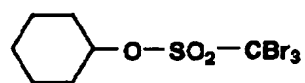
1a-12



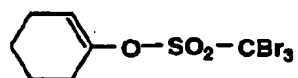
9
1a-13



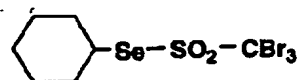
1a-14



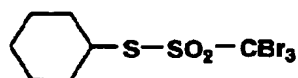
1a-15



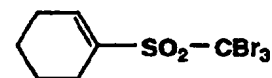
1a-16



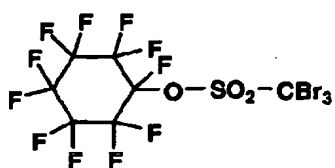
1a-17



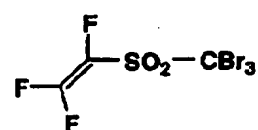
1a-18



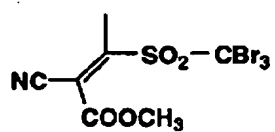
1a-19



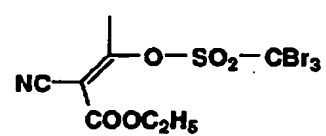
1a-20



1a-21



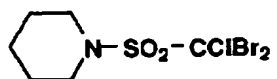
1a-22



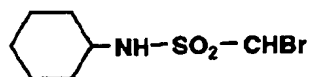
【 0 0 3 0 】

【 化 8 】

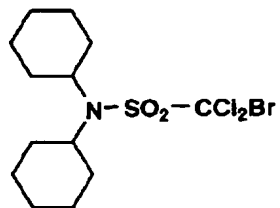
1a-23



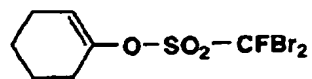
1a-24



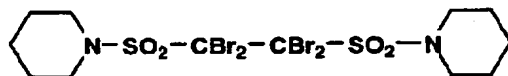
1a-25



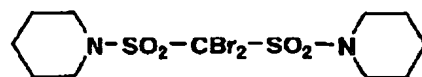
1a-26



1a-27



1a-28



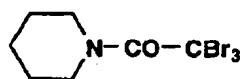
【0031】

【化9】

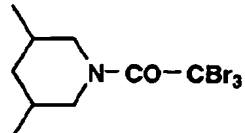
13

14

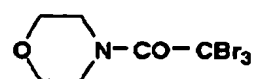
1b-1



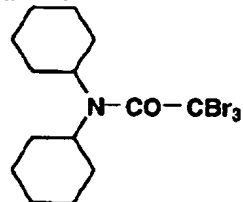
1b-2



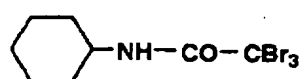
1b-3



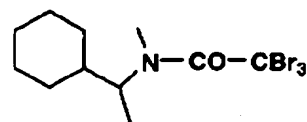
1b-4



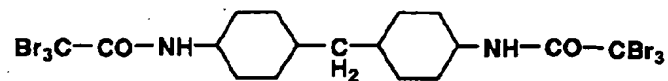
1b-5



1b-6



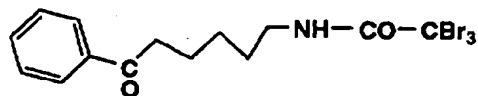
1b-7



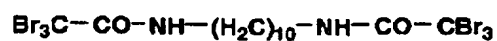
1b-8



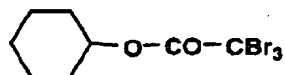
1b-9



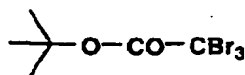
1b-10



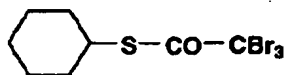
1b-11



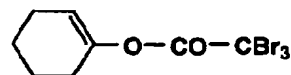
1b-12



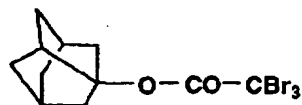
1b-13



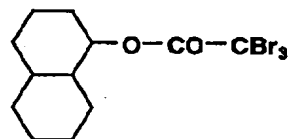
1b-14



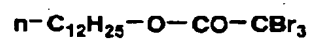
1b-15



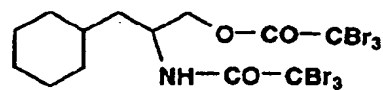
1b-16



1b-17



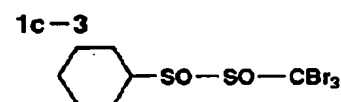
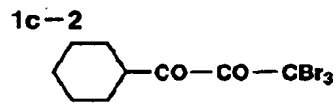
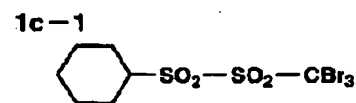
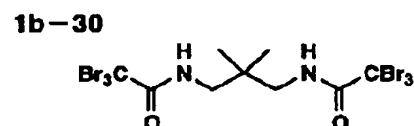
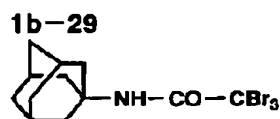
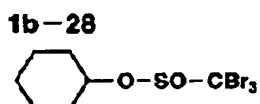
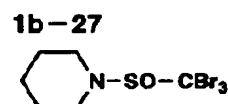
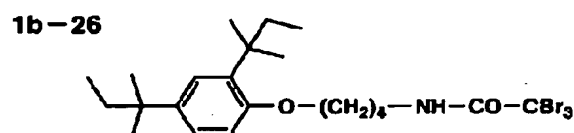
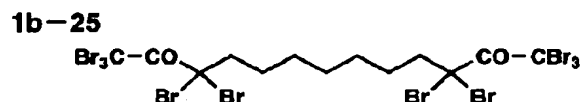
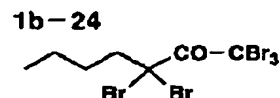
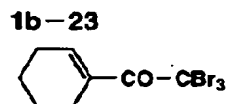
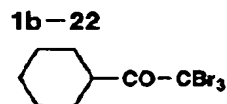
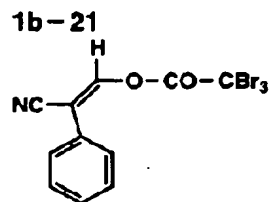
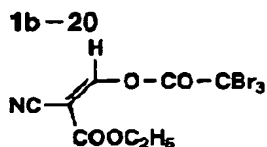
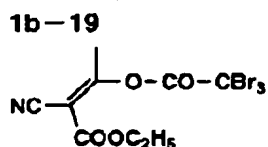
1b-18



[0 0 3 2]

[化 1 0]

15



【0033】一般式(1a)～(1c)の化合物は、ハロゲン化銀及び有機銀に含まれる銀原子総量1molに対して、 10^{-5} ～1mol、好ましくは 10^{-4} ～ 10^{-3} mol感光層中に含有させることが好ましい。

【0034】本発明の一般式(1a)～(1c)の化合物の合成方法は公知であり、たとえば、米国特許第3,892,743号明細書の記載を参照することができる。

【0035】次に、本発明のハロゲン化合物の合成例を示す。

【0036】例示化合物(1a-1)の合成

40 米国特許第3,892,743号明細書に記載の方法により合成した。

【0037】例示化合物(1a-14)の合成
シクロヘキシルメタンスルホネート2.1gに氷酢酸50ml、酢酸ナトリウム12.0gを順次混合し、室温で溶液を攪拌し臭素11.7gを滴下した。滴下終了後、100℃で5時間攪拌を行った後、反応液を室温に戻して水250mlに注いだ。得られた結晶を濾取し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製を行った(収量1.2g、収率25%)。

50 【0038】例示化合物(1b-1)の合成

ピペリジン 1.8 g にトルエン 10 ml を加え、氷冷浴で冷却した。冷却下、溶液を攪拌しトルエン 10 ml に溶解したトリプロモアセチルクロライド 3.1 g を滴下した。滴下終了後、そのまま 2 時間攪拌を行った後、反応液を室温に戻して 10 % 炭酸水素ナトリウム水溶液を 50 ml を加えた。酢酸エチル 50 ml で抽出を行い、酢酸エチル層を 1 mol/L 塩酸 50 ml、2.5 % 食塩水 50 ml で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後減圧濃縮を行った。得られた固体を n-ヘキサン 50 ml で再結晶することにより例示化合物 (1b-1) を得た (収量 2.8 g、収率 80 %)。

【0039】本発明の熱現像感光材料は、本発明のハロゲン化合物と組み合わせてイソシアネート化合物を含有することが本発明の目的をより高度に達成できることから好ましい。イソシアネート化合物としては、好ましくは下記一般式 (IC) で表される化合物が挙げられる。

【0040】一般式 (IC) $(O=C=N-)\nu$ L

一般式 (IC) において、 ν は 1 ~ 11 の整数を表し、好ましくは 3 ~ 5 の整数である。L はイソシアネート基の N 原子と結合する ν 個の連結基を表す。L としては、例えばアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、イソシアヌール酸残基等が挙げられる。該アリーレン基のアリール環は置換基を有してもよく、好ましい置換基として、ハロゲン原子 (例えば、臭素原子又は塩素原子)、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基及びアルコキシ基から選択される基が挙げられる。

【0041】イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を少なくとも 2 個有するイソシアネート化合物 (その付加体 (アダクト体) を含む) が好ましい。具体的には、脂肪族ジイソシアネート類、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート類、ベンゼンジイソシアネート類、ナフタレンジイソシアネート類、ピフェニルイソシアネート類、ジフェニルメタンジイソシアネート類、トリフェニルメタンジイソシアネート類、トリイソシアネート類、テトライソシアネート類、これらのイソシアネート類の付加体及びこれらのイソシアネート類と 2 価又は 3 価のポリアルコール類との付加体が挙げられる。特に好ましくは、脂肪族ポリイソシアネート類、特に環状基を有する脂肪族ポリイソシアネート類である。

【0042】本発明に好ましく用いられるイソシアネート化合物としては次のような化合物が挙げられる。

【0043】エタンジイソシアネート、ブタンジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルペンタンジイソシアネート、デカンジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゾール、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 2-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 ω , ω -ジイソシア

ネート-1, 4-ジエチルベンゾール、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 5-ジメチルナフタレン、 ω , ω' -ジイソシアネート-n-プロピルピフェニル、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4-ジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゾール-2, 6-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 1'-ジナフチル-2, 2'-ジイソシアネート、ピフェニル-2, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジエトキシジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4'-トリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート；これらのイソシアネートの 2 量体又は 3 量体のアダクト体 (例えばヘキサメチレンジイソシアネートの 2 モルのアダクト、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアネート 2 モルのアダクト、2, 4-トリレンジイソシアネート 3 モルのアダクトなど)；これらのイソシアネートの中から選ばれる互いに異なる 2 種以上のイソシアネート同志のアダクト体；及びこれらのイソシアネートと 2 価又は 3 価のポリアルコール (好ましくは炭素数 20 までのポリアルコール。例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ピナコール、トリメチロールプロパンなど) とのアダクト体 (例えばトリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト；ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクトなど) などが挙げられる。これらの中でもヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体 (1, 3, 5-トリイソシアネートヘキシルイソシアヌール酸) が最も好ましい。

【0044】本発明において、イソシアネート化合物は熱現像感光材料の支持体及び支持体上の感光層側のどの部分に含有していてもよい。例えば支持体 (特に支持体が紙の場合、そのサイズ組成中に含ませることができる)、感光層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の 1 層又は 2 層以上に添加することができる。

【0045】イソシアネート化合物の添加量は、感光層の全質量に対して、0.01 ~ 20 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 5 質量% である。

【0046】市場で入手可能なイソシアネート化合物の例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものでは

ない。この例には、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート及びポリマーイソシアネートが含まれる。

【0047】IC-1 デスモデュ (Desmodu r) N100、モーベイ社、脂肪族イソシアネート
IC-2 デスモデュN3300、モーベイ社、脂肪族イソシアネート

IC-3 モンデュ (Mondur) TD-80、モーベイ社、芳香族イソシアネート

IC-4 モンデュM、モーベイ社、芳香族イソシアネート

IC-5 モンデュMRS、モーベイ社、ポリマーイソシアネート

IC-6 デスモデュW、モーベイ社、脂肪族イソシアネート

IC-7 パピ (Papi) 27、ダウ社、ポリマーイソシアネート

IC-8 イソシアネートT1890、ヒュルス (Huels)、脂肪族イソシアネート

IC-9 オクタデシルイソシアネート、アルドリッヒ社、脂肪族イソシアネート

本発明の感光層が含有する感光性ハロゲン化銀について説明する。該感光性ハロゲン化銀は光センサーとして機能する。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために、感光性ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズは小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 、特に $0.02\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡で観察される個々の粒子像と等しい面積を有する円の直径 (円相当径) を指す。また感光性ハロゲン化銀は単分散であることが好ましい。ここでいう単分散とは、下記式で求められる粒子サイズ分布の変動係数が40%以下であることをいう。該変動係数は更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは20%以下である。

【0048】粒子分布の変動係数 = $\{ (\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \} \times 100$

感光性ハロゲン化銀粒子の形状については特に制限はないが、ミラー指数 (100) 面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数 (100) 面の比率は増感色素の吸着における (111) 面と (100) 面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0049】もう一つの好ましいハロゲン化銀の形状は、平板粒子である。ここでいう平板粒子とは、投影面積の平方根を粒径 $r\mu\text{m}$ として垂直方向の厚みを $h\mu\text{m}$ とした場合のアスペクト比 $= r/h$ が3以上のものをいう。その中でも好ましくはアスペクト比が3以上50以

下である。また粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ が好ましい。このような平板粒子は米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0050】感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年) 等に記載された方法により調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0051】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀には、周期表の6族から11族に属する金属イオンを含有させることが好ましい。上記金属イオンの金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt 及び Au から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0052】これらの金属イオンは金属錯体又は金属錯体イオンの形でハロゲン化銀に導入できる。これらの金属錯体又は金属錯体イオンとしては、下記一般式で表される6配位金属錯体が好ましい。

【0053】一般式 $(ML_m)^n$

上記一般式中、Mは周期表の6~11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子、mは0、1、2、3又は4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物 (弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の1つ又は2つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir) 及びオスミウム (Os) である。

【0054】以下に、遷移金属錯体イオンの具体例を示す。

【0055】

- 1: $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
- 2: $[\text{RuCl}_6]^{3-}$
- 3: $[\text{ReCl}_6]^{3-}$
- 4: $[\text{RuBr}_6]^{3-}$
- 5: $[\text{OsCl}_6]^{3-}$
- 6: $[\text{IrCl}_6]^{4-}$
- 7: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 8: $[\text{RuBr}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 9: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$
- 10: $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
- 11: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 12: $[\text{Re}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$
- 13: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}(\text{CN})_4]^{2-}$
- 14: $[\text{Rh}(\text{NO})_2\text{Cl}_3]^{-}$
- 15: $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4]^{-}$
- 16: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$
- 17: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 18: $[\text{Rh}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 19: $[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 20: $[\text{Cr}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 21: $[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{-}$
- 22: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{TeCN})]^{2-}$
- 23: $[\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 24: $[\text{Re}(\text{NS})\text{Cl}_4(\text{SeCN})]^{2-}$
- 25: $[\text{Os}(\text{NS})\text{Cl}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- 26: $[\text{Ir}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$
- 27: $[\text{Ir}(\text{NS})\text{Cl}_5]^{2-}$

これらの金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を2種以上併用してもよい。これらの金属イオン、金属錯体又は金属錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルである。

【0056】これらの金属を提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0057】添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。

【0058】これらの金属化合物は、水或いは適当な有

機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0059】粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

20 【0060】本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子は粒子形成後に脱塩してもしなくてもよいが、脱塩を施す場合、ヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができる。

【0061】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法が適用できる。

【0062】硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）テルリド類、ビス（カルバモイル）テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス（オキシカルボニル）ジテルリド類、ビス（カルバモイル）ジテルリド類、P=Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ（ポリ）テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。

【0063】貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては、例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許第2,448,060号、英国特許第618,061号などに記載されている化合物を

50 【0058】これらの金属化合物は、水或いは適当な有

好ましく用いることができる。

【0064】還元増感法に用いられる具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上又はpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0065】本発明の熱現像感光材料の感光層には例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばResearch Disclosure Item 17643 IV-A項(1978年12月p.23)に記載若しくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えばアルゴンイオンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48635号、米国特許第2,161,331号、西独特許第936,071号、特願平3-189532号等に記載のシンプルメロシアニン類、ヘリウムネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、特願平6-103272号に記載されたメロシアニン類、LED光源及び赤外半導体レーザー光源に対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号、特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(II Ia)、(II Ib)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類等が有利に選択される。更に赤外レーザー光源の波長が750nm以上更に好ましくは800nm以上である場合このような波長域のレーザーに対応する為には、特開平4-182639号、同5-341432号、特公平6-52387号、同3-10931号、米国特許第5,441,866号、特開平7-13295号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。これらの増感色素は単独で用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を持たな

い色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含有していてもよい。

【0066】強色増感されている場合、光感度が特に高くなるので、還元剤の失活をさせない場合、現像後のプリントアウト銀は大きくなりやすく、本発明は特に有効である。また、赤外増感されている場合には更に、赤外増感色素はハロゲン化銀や、有機銀塩を幾分かは還元できる酸化還元電位を有しているため、暗所においても前述の有機銀塩を還元できる還元剤の存在下では、かぶり銀となる銀クラスターを生成しやすい。生成した銀クラスターは又、触媒核となって、かぶりを誘起したりするため、暗所において保存したとき保存性が低下したり、また、現像後に明所においた時、プリントアウト銀が大きくなる等の現象が起こる。更に赤外線感材は可視光の範囲外の熱輻射線領域まで感度がのびている為、暗所においても熱輻射線によるプリントアウト銀が多くなったりすることに対し本発明は効果がある。特に、強色増感剤により感度が高められた赤外分光増感された感光材料の場合には効果が大きい。

【0067】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はRD17643(1978年12月発行)第23頁1VのJ項、あるいは特公平9-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号、特開平5-341432号等に記載されている。

【0068】本発明においては、強色増感剤として下記一般式(M)で表される複素芳香族メルカプト化合物が好ましい。

【0069】一般式(M) $Ar-SM$

一般式(M)中、Mは水素原子又はアルカリ金属原子を表し、Arは1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する複素芳香環又は縮合複素芳香環を表す。複素芳香環は、好ましくは、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン又はキナゾリンである。

【0070】なお、有機酸銀塩及び／又はハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させるときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するジスルフィド化合物を用いてもよい。特に、下記の一般式(Ma)で表されるジス

ルフィド化合物が好ましい例として挙げることができる。

【0071】一般式 (Ma) $Ar-S-S-Ar$
式中の Ar は上記一般式 (M) の場合と同義である。

【0072】上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子 (例えば、Cl、Br、I)、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基 (例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1~4 個の炭素原子を有するもの) 及びアルコキシ基 (例えば、1 個以上の炭素原子、好ましくは、1~4 個の炭素原子を有するもの) からなる群から選ばれる置換基を有することができる。

【0073】メルカプト置換複素芳香族化合物を以下に例示する。

【0074】

- M-1 2-メルカプトベンズイミダゾール
- M-2 2-メルカプトベンズオキサゾール
- M-3 2-メルカプトベンゾチアゾール
- M-4 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール
- M-5 6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール
- M-6 2, 2'-ジチオビス (ベンゾチアゾール)
- M-7 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール
- M-8 4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール
- M-9 2-メルカプトイミダゾール
- M-10 1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール

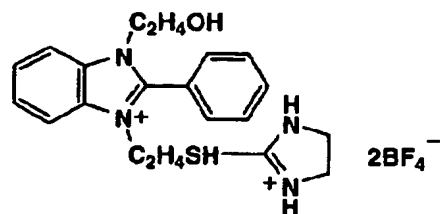
ール

- M-11 2-メルカプトキノリン
 - M-12 8-メルカプトプリン
 - M-13 2-メルカプト-4 (3H)-キナゾリノン
 - M-14 7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール
 - M-15 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール
 - M-16 4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート
 - M-17 2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール
 - M-18 3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール
 - M-19 4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン
 - M-20 2-メルカプトピリミジン
 - M-21 4, 6-ジアミノ-メルカプトピリミジン
 - M-22 2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド
 - M-23 3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール
 - M-24 2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール
- また、強色増感剤として下記に示すチウロニウム化合物を好適に用いることができる。

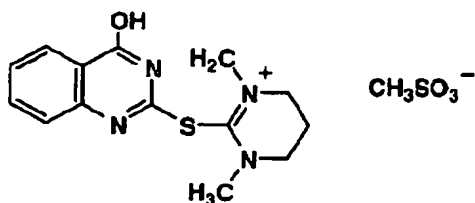
【0075】

【化11】

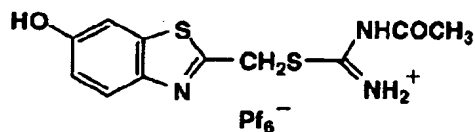
(2)

Cc1cc(O)n2nc(CS=C(N)N)nn2c1.[Br-][NH3+]C(=[NH2+])SSc1cc(O)c2ncnc(CS=C[NH2+])n2c1.[Br-].[Br-]Oc1cc(cc2nc3nc4c1ncn3c2c4Cc5c6cnc6cnc5)S[CH2+]7c8cnc8cnc7Cc1cc(CS[C+]2C(C)CN2)nn1-c3ccccc3C(=O)O.[B-](c4ccccc4)[n+]Nc1nc2c(nc(=O)c3ccccc13)c2nc1ccccc11.CN=C(N)S*1=CC=C(C=C1)C(=O)O

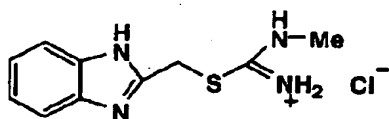
(8)



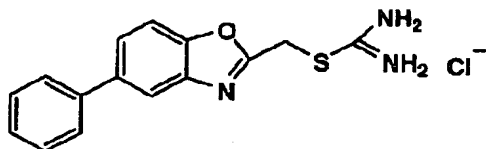
(9)



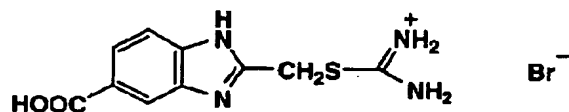
(10)



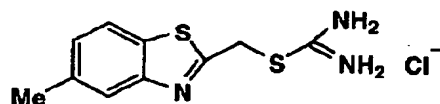
(11)



(12)



(13)



【0077】強色増感剤は有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲で用いるのが好ましく、特に好ましくは、銀1モル当たり0.01~0.5モルの範囲の量である。

【0078】本発明の感光層にはヘテロ原子を含む大環状化合物を含有させることができる。ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びセレン原子の少なくとも1種を含む9員環以上の大環状化合物が好ましく、12~24員環がより好ましく、更に好ましいのは15~21員環である。

【0079】代表的な化合物としては、クラウンエーテルで下記のPedersonが1967年に合成し、その特異な報告以来、数多く合成されているものである。これらの化合物は、C. J. Pederson, Journal of American chemical society vol. 86 (2495), 7017~7036 (1967), G. W. Gokel, S. H. Korzeniewski, "Macrocyclic polyether synthesis", Springer-Verlag, (1982), 小田、庄

野、田伏編“クラウンエーテルの化学”化学同人(1978)、田伏編“ホスト-ゲスト”共立出版(1979)、佐々木、古賀“有機合成化学”Vol 45(6)、571~582(1987)等に詳細に書かれている。

【0080】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数10~30、好ましくは15から25)脂肪酸カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度定数として4.0~10.0の値をもつような有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、Research Disclosure 第17029及び29963に記載されており、以下のものが挙げられる。

【0081】有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)、ヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体又は塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及びメルカプチド類の銀塩。これらの中、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀又はステアリン酸銀である。

【0082】有機銀塩は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0083】本発明においては有機銀塩は平均粒径が2

μm 以下であり、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.05~1.5 μm 、特に0.05~1.0 μm が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が1~30である。

【0084】また、本発明においては、有機銀塩粒子は平板状粒子が全有機銀塩の60%以上であることが好ましい。本発明において平板状粒子は粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(「AR」と略記する)が3以上のものをいう。

【0085】 $AR = \text{粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$

有機銀塩をこれらの形状にするためには、前記有機銀塩結晶をバインダーや界面活性剤などと共にボールミルなどで分散粉碎することによって得られる。この範囲にすることで濃度の高く、かつ画像保存性に優れた感光材料が得られる。

【0086】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1 m^2 当たり0.5g以上2.2g以下であることが好ましい。この範囲にすることで硬調な画像が得られる。また、銀総量に対するハロゲン化銀の量は質量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の間である。

【0087】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤としては、当技術分野で知られているものを用いることができ、例えば、フェノール類、2個以上のフェノール基を有するポリフェノール類、ナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、ハイドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキシアミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等があり、さらに詳しくは、例えば、米国特許第3,615,533号、同第3,679,426号、同第3,672,904号、同第3,751,252号、同第3,782,949号、同第3,801,321号、同第3,794,488号、同第3,893,863号、同第3,887,376号、同第3,770,448号、同第3,819,382号、同第3,773,512号、同第3,839,048号、同第3,887,378号、同第4,009,039号、同第4,021,240号、英国特許第1,486,148号若しくはベルギー特許第786,086号各明細書及び特開昭50-36143号、同50-36110号、同50-116023号、同50-99719号、同50-140113

号、同51-51933号、同51-23721号、同52-84727号若しくは特公昭51-35851号各公報に具体的に例示された還元剤があり、本発明はこのような公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができる。選択方法としては、実際に熱現像感光材料をつくってみてその写真性能を評価することにより使用した還元剤の優劣を調べる方法が最も簡便である。

【0088】上記還元剤の中で、有機銀塩として脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合に好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、例えば1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）メタン、（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メタン、6, 6'-ベンジリデン-ビス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール）、6, 6'-ベンジリデン-ビス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）、6, 6'-ベンジリデン-ビス（2, 4-ジメチルフェノール）、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2, 4-エチルペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロパン等の米国特許第3, 589, 903号、同第4, 021, 249号若しくは英国特許第1, 486, 148号各明細書及び特開昭51-51933号、同50-36110号、同50-116023号、同52-84727号若しくは特公昭51-35727号公報に記載されたポリフェノール化合物、米国特許第3, 672, 904号明細書に記載されたビスナフトール類、例えば、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジプロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、ビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタン、4, 4'-ジメトキシ-1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチル等、更に米国特許第3, 801, 321号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベン

ゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等を挙げることができる。

【0089】本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり0.05モル乃至10モル好ましくは0.1モル乃至3モルが適当である。又この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。

【0090】本発明の熱現像感光材料において、上述した各成分と共に色調剤、色調付与剤若しくは付活剤トナーと称せられる添加剤（以下色調剤と呼ぶ）が使用されることが望ましい。色調剤は有機銀塩と還元剤の酸化還元反応に関与して、生ずる銀画像を濃色、特に黒色にする機能を有する。本発明に用いられる好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。

【0091】イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシニイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isothurionium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'-ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリプロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアニン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（ベンゾチアゾリニリデン））-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン）；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル

酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物)から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ;キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体;ベンズオキサジン-2,4-ジオン類(例えば、1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン);ピリミジン類及び不斉トリアジン類(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフタラゾン又はフタラジンである。

【0092】本発明の熱現像感光材料の感光層等に好適なバインダーは透明又は半透明で一般に無色であり、天然ポリマーや合成ポリマー及びコポリマー、その他、フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリビニルアセタール類、例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート類、セルロースエステル類、ポリアミド等があり、親水性でも非親水性でもよい。しかしながら、これらのバインダーの中でも特に好ましいのは、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルブチラールのような非水溶性のポリマーであり、この中で特に好ましいのはポリビニルブチラールである。

【0093】本発明においては、感光層のバインダー量が $1.5 \sim 6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。更に好ましくは $1.7 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0094】本発明においては、感光層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のために、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の全バインダーに対し、質量比で $0.5 \sim 30\%$ 含有することが好ましい。

【0095】また、支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設ける場合は、非感光層側の少なくとも1層中にマット剤を含有することが好ましく、感光材料のすべり性や指紋付着防止のためにも感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を感光層側の反対側の層の全バインダーに対し、質量比で $0.5 \sim 40\%$ 含有することが好ましい。

【0096】本発明において用いられるマット剤の材質

は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩、等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機物のマット剤を用いることができる。

【0097】マット剤の形状は、定形、不定形のどちらでもよいが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マット剤の大きさはマット剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマット剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0098】本発明に用いられるマット剤は、平均粒径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、 50% 以下であることが好ましく、更に、好ましくは 40% 以下であり、特に好ましくは 30% 以下である。粒子サイズ分布の変動係数は、前記ハロゲン化銀粒子におけると同義である。

【0099】本発明の熱現像感光材料において、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0100】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成してもよいが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に透過する光の量又は波長分布を制御するために感光層と同じ側又は反対の側にフィルター層を形成してもよいし、感光層に染料又は顔料を含有させてもよい。染料としては特開平8-201959号の化合物が好ましい。感光層は複数層にしてもよく、又階調の調節のために高感度層、低感度層を設け、これを組み合わせてもよい。各種の添加剤は感光層、非感光層又はその他の層のいずれに添加してもよい。本発明の熱現像感光材料には、たとえば界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を含有させてもよい。

【0101】本発明の熱現像感光材料の露光には、アルゴンイオンレーザー（488nm）、He-Neレーザー（633nm）、赤色半導体レーザー（670nm）、赤外半導体レーザー（780nm、820nm）等が好ましく用いられるが、レーザーパワーがハイパワーである事や、感光材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザーがより好ましく用いられる。

【0102】本発明において、感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いることが好ましい。

【0103】ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは55度以上88度以下、より好ましくは60度以上86度以下、更に好ましくは65度以上84度以下、最も好ましくは70度以上82度以下であることをいう。

【0104】レーザー光が、感光材料に走査されるときに感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は10 μ mである。このようなレーザー走査露光を行うことにより干涉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0105】また、本発明の画像形成方法における露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザー光に比べて干涉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0106】縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が5nm以上、好ましくは10nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60nm程度である。

【0107】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温に加熱することで現像される。加熱温度としては80℃以上200℃以下が好ましく、さらに

〔感光層〕

（感光層）

感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製

A1

フェニルカルバモイルゼラチン

88.3g

化合物（A）（10%メタノール溶液）

10ml

臭化カリウム

0.32g

水で5429mlに仕上げる

B1

0.67N硝酸銀水溶液

2635ml

C1

好ましいのは100℃以上150℃以下である。加熱温度が80℃以下では短時間に十分な画像濃度が得られず、又200℃以上ではバインダーが熔融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の供給なしに進行する。

【0108】

10 【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

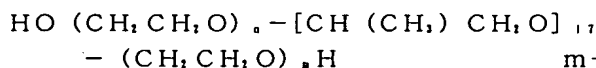
【0109】実施例1

〔バックング層〕濃度0.170（コニカ（株）製デンシトメータPDA-65で測定）に青色着色した厚み175 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの両面に8w/m²・分のコロナ放電処理を施し、その片面に下記のようにして調製したバックング層塗布液を、乾燥膜厚が3.5 μ mになるように押し出しコーターにて塗布し、乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥しバックング層を塗設した。

【0110】（バックング層塗布液の調製）メチルエチルケトン830gに攪拌しながらセルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g、ポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し溶解した。溶解した液に、赤外染料1を3.5gを添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系界面活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系界面活性剤（大日本インク社、メガファックF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でデソルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバックング層塗布液を調製した。

【0111】

| | |
|-----------------|----------|
| 39 | 40 |
| 臭化カリウム | 51.55 g |
| 沃化カリウム | 1.47 g |
| 水で 660 ml に仕上げる | |
| D1 | |
| 臭化カリウム | 154.9 g |
| 沃化カリウム | 4.41 g |
| 塩化イリジウム (1% 溶液) | 0.93 ml |
| E1 | |
| 0.4 N 臭化カリウム水溶液 | 下記銀電位制御量 |
| F1 | |
| 56% 酢酸水溶液 | 16.0 ml |
| G1 | |
| 無水炭酸ナトリウム | 1.72 g |
| 水で 151 ml に仕上げる | |
| 化合物 (A) : | |



$$m+n=5\sim 7$$

特公昭 58-58288 号、同 58-58289 号に記載の混合攪拌機を用いて溶液 (A1) に溶液 (B1) の 1/4 量及び溶液 (C1) 全量を 45℃、pAg 8.0 20 9 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。7 分間経過後、溶液 (B1) の残り及び溶液 (D1) の全量を、温度 45℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 1 分 15 秒かけて添加した。混合中、反応溶液の pH は 5.6 であった。

【0112】5 分間攪拌した後、40℃に降温し、溶液 (F1) を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2000 ml を残し上澄み液を取り除き、水を 10 L 加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀を沈降させ 30 た。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 10 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀を沈降させた。沈降部分 1500 ml を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 (G1) を加え、60℃に昇温し、更に 120 分攪拌した。最後に pH が 5.8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1161 g になるように水を添加し感光性ハロゲン化銀乳剤 1 を調製した。この乳剤は平均粒子サイズ 0.058 μm、粒子サイズの変動係数 12%、【100】面比率 92% の立方体沃臭化銀粒子であった。

【0113】(粉末有機銀塩の調製) 4720 ml の純水にベヘン酸 111.4 g、アラキジン酸 83.8 g、ステアリン酸 54.9 g を 80℃で溶解した。次に高速で攪拌しながら 1.5 M の水酸化ナトリウム水溶液 54

(安定剤液)

| | |
|---------------|---------|
| 安定剤 1 (下記) | 1.00 g |
| 酢酸カリウム | 0.31 g |
| メタノール | 10 g |
| (赤外増感色素液) | |
| 赤外増感色素 1 (下記) | 41.0 mg |

0.2 ml を添加し濃硝酸 6.9 ml を加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。

【0114】上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を 55℃に保ったまま、上記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 と純水 450 ml に KBr を添加し 5 分間攪拌した。

【0115】次に、1 M の硝酸銀溶液 760.6 ml を 2 分間かけて添加し、さらに 20 分攪拌し、濾過により水溶性塩類を除去した。その後、濾液の伝導度が 20 μS/cm になるまで脱イオン水による水洗、濾過を繰り返し、遠心脱水を実施した後、37℃にて質量減がなくなるまで温風乾燥を行い、粉末有機銀塩を得た。

【0116】(予備分散液の調製) ポリビニルブチラール粉末 (Monsanto 社製、Butvar B-79) 14.57 g をメチルエチルケトン 1457 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら、得られた前記粉末有機銀塩 500 g を徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液を調製した。

【0117】(感光性乳剤分散液の調製) GM-2 型圧力式ホモジナイザ (エスエムテー社製) を用いて、各予備分散液を 2 パス分散することにより感光性乳剤分散液を調製した。なお、この際、1 パス時の処理圧は 27.46 MPa であり、2 パス時の処理圧は 54.92 MPa とした。

【0118】次に感光層塗布液の調製に必要な下記の添加液を調製した。

【0119】

| | |
|---------------------------------|--------|
| 41 | 42 |
| 2-クロロ-安息香酸 | 2.0 g |
| 化合物A (下記) | 21.0 g |
| MEK | 100 g |
| (添加液A) | |
| 1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) | |
| -3, 5, 5-トリメチルヘキサン | 51.0 g |
| 4-メチルフタル酸 | 3.40 g |
| 赤外染料1 (下記) | 0.22 g |
| MEK | 170 g |

(感光層塗布液の調製) 前記感光性乳剤分散液 100 g 10
 および MEK 45 g を攪拌しながら 25℃ に保温し、下
 記かぶり防止剤 1 の溶液 (10 質量% メタノール溶液)
 0.65 g を加え、1 時間攪拌した。さらに臭化カルシ
 ウム溶液 (10 質量% メタノール溶液) 0.84 g を添
 加して 20 分攪拌した。続いて、安定剤液 0.70 g を
 添加して 10 分間攪拌した後、7.90 g の赤外増感色
 素液を添加して 1 時間攪拌した。さらに下記強色増感剤
 1 の 1 質量% メタノール溶液を 1.50 g 添加し 30 分
 攪拌した後、温度を 13℃ まで降温してさらに 30 分攪
 拌した。13℃ に保温したまま、ポリビニルブチラール 20
 (Monsanto 社 Butvar B-79) 26
 g を添加して 15 分間後、テトラクロロフタル酸の 13
 質量% MEK 溶液 2.3 g を添加した。さらに攪拌を続
 けながら、下記イソシアネート化合物 IC-10 の 22
 質量% MEK 溶液を 4.5 g、添加液 A を 27.0 g、
 前記ハロゲン化合物の例示化合物 1a-1 の 6.5 質量
 % MEK 溶液を 6.0 g、フタラジンの 7 質量% MEK
 溶液を 9.0 g、順次添加し攪拌することにより感光層
 塗布液を得た。

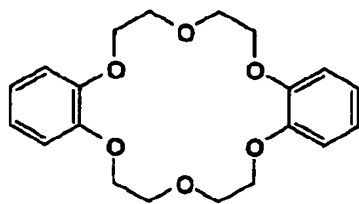
【0120】 [表面保護層塗布液]

(マツト剤分散液の調製) セルロースアセテートブチレ
 ート (Eastman Chemical 社、7.5 g
 の CAB17-15) を MEK 42.5 g に溶解し、そ
 の中に、炭酸カルシウム (Speciality Mi
 nerals 社、Super-Pflex 200) 5 g
 を添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて 8000 r p
 m で 30 分間分散しマツト剤分散液を調製した。

【0121】 (表面保護層塗布液の調製) MEK 865
 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート
 (Eastman Chemical 社、CAB171-
 15) : 96 g、ポリメチルメタクリル酸 (ローム&ハ
 ース社、パラロイド A-21) : 4.5 g、下記ビニル
 スルホン化合物 : 1.5 g、ベンゾトリアゾール : 1.
 0 g、F 系活性剤 (旭硝子社、サーフロン KH40) :
 1.0 g、を添加し溶解した。次にマツト剤分散液 30
 g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

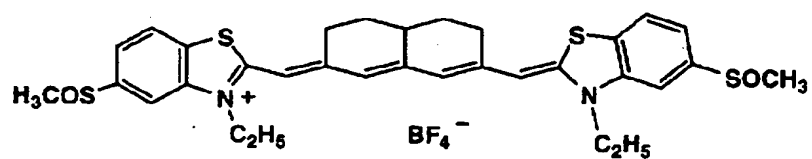
【0122】

【化13】

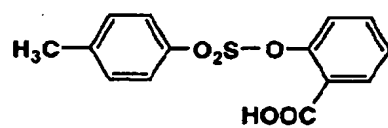
43
安定剤1

44

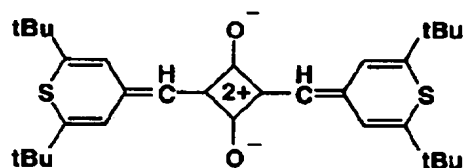
赤外増感色素1



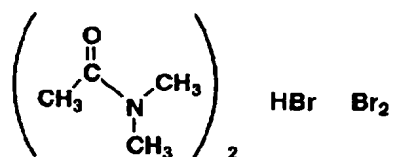
化合物A



赤外染料1



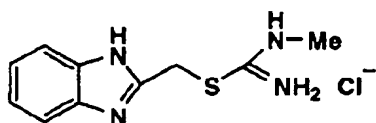
かぶり防止剤1



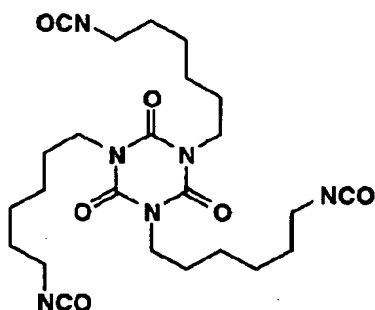
【0123】

【化14】

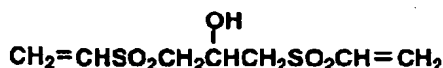
強色増感剤1



IC-10



ビニルスルホン化合物



【0124】〔熱現像感光材料の作製〕前記各感光層塗布液と表面保護層塗布液を押し出しコーターを用いて同時に重層塗布を行った。塗布は、感光層は塗布銀量1.9 g/m²、表面保護層は乾燥膜厚で2.5 μmになるようにしておこなった。その後、乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて、10分間乾燥を行い熱現像感光材料を作製した。

【0125】〔露光及び現像処理〕上記のように作製した熱現像感光材料の乳剤面側から、高周波重畳にて波長800～820 nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを発光源とした露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面と露光レーザー光の角度を75度として画像を形成した。

【0126】その後、ヒートドラムを有する自動現像機

を用いて該熱現像感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、115℃で15秒熱現像処理した。

【0127】〔感度及びかぶりの評価〕得られた画像の透過濃度を測定し、感度（未露光部分よりも1.0高い濃度を与える相対log E感度）およびかぶり濃度を評価した。また塗布乾燥後の熱現像感光材料を50℃、相対湿度75%で5日間放置した後、同様に露光現像処理し感度およびかぶりを測定した。尚、表1中、カブリ及び感度の保存時変動は、上記の保存による変化（保存前後の差の値）を示した。

【0128】〔117℃現像のかぶりの評価〕現像温度を117℃、現像時間を15秒としたときのかぶりを測定し、上記の115℃15秒熱現像の結果との差の値を示した。

【0129】〔プリントアウトによるかぶり、色調の評価〕露光、現像後の感光材料を、照度10000ルクスの光源台（蛍光灯）上で曝射し、最大20時間まで濃度変化を測定した。また透過濃度1.1±0.05の部分について下記基準で銀の色調を評価した。さらに、P-O後保存カブリ変動を測定した。

【0130】評価基準

- 5：純黒調で全く黄色みを感じない
- 4：純黒ではないが、ほとんど黄色みを感じない
- 3：部分的にわずかに黄色みを感じる
- 2：全面にわずかに黄色みを感じる
- 1：一見して黄色みが感じられる

さらに、20時間曝射した試料を55℃、相対湿度75%で7日放置した後のかぶり濃度を測定した。

【0131】実施例2～19、比較例1～4

実施例1におけるハロゲン化合物及びイソシアネート化合物を下記表1に記の通りに変えた外は実施例1と同様の実験を行った。ただし、イソシアネート化合物の添加量は-NCO基当量を同一とした。その結果を実施例1の結果とともに下記表1、表2に示す。尚、表中「相対mol比」とは、実施例1のハロゲン化合物に対する、実施例2以下のハロゲン化合物の添加量比率（モル比）を示す。

【0132】

【表1】

| | ハロゲン化合物 | | イソシアネート 化合物 | カブリ ($\times 1$) | 117℃ 現像時の カブリ変動 | 保存時 カブリ 変動 | 相対感度 (log E) | 保存時 感度変動 |
|--------|---------|-------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|------------------|-----------------|-------------|
| | 種類 | 添加量 (相対 mol 比) | | | | | | |
| 実施例 1 | 1a-1 | 1 | IC-10 | 0.220 | 0.005 | 0.010 | 1.80 | 0.00 |
| 実施例 2 | 1a-1 | 2 | IC-10 | 0.190 | 0.000 | 0.003 | 1.75 | -0.04 |
| 比較例 1 | AF-1 | 1 | IC-10 | 0.230 | 0.010 | 0.025 | 1.75 | -0.15 |
| 比較例 2 | AF-1 | 2 | IC-10 | 0.197 | 0.005 | 0.012 | 1.50 | -0.30 |
| 実施例 3 | 1a-6 | 2 | IC-10 | 0.185 | 0.000 | 0.000 | 1.80 | -0.04 |
| 実施例 4 | 1a-14 | 2 | IC-10 | 0.192 | 0.002 | 0.003 | 1.75 | -0.10 |
| 実施例 5 | 1a-15 | 2 | IC-10 | 0.192 | 0.002 | 0.000 | 1.70 | 0.05 |
| 実施例 6 | 1a-19 | 2 | IC-10 | 0.188 | 0.000 | 0.002 | 1.60 | 0.00 |
| 実施例 7 | 1c-1 | 2 | IC-10 | 0.180 | 0.000 | -0.002 | 1.50 | -0.20 |
| 実施例 8 | 1b-1 | 2 | IC-10 | 0.190 | 0.003 | 0.009 | 1.70 | -0.07 |
| 実施例 9 | 1b-5 | 2 | IC-10 | 0.193 | 0.003 | 0.007 | 1.75 | -0.08 |
| 実施例 10 | 1b-11 | 2 | IC-10 | 0.195 | 0.005 | 0.010 | 1.70 | -0.10 |
| 実施例 11 | 1b-14 | 2 | IC-10 | 0.195 | 0.005 | 0.005 | 1.63 | 0.08 |
| 実施例 12 | 1c-2 | 2 | IC-10 | 0.185 | 0.000 | 0.008 | 1.52 | -0.20 |
| 実施例 13 | 1b-24 | 2 | IC-10 | 0.202 | 0.008 | 0.015 | 1.72 | -0.15 |
| 比較例 3 | AF-2 | 2 | IC-10 | 0.205 | 0.010 | 0.030 | 1.70 | -0.20 |
| 実施例 14 | 1a-1 | 2 | IC-11 | 0.195 | 0.000 | 0.006 | 1.77 | -0.01 |
| 実施例 15 | 1a-1 | 2 | IC-12 | 0.193 | 0.000 | 0.006 | 1.77 | -0.05 |
| 実施例 16 | 1a-1 | 2 | IC-13 | 0.200 | 0.005 | 0.007 | 1.78 | -0.10 |
| 実施例 17 | 1a-1 | 2 | 無添加 | 0.220 | 0.010 | 0.010 | 1.80 | -0.10 |
| 比較例 4 | AF-1 | 2 | 無添加 | 0.230 | 0.010 | 0.020 | 1.60 | -0.30 |
| 実施例 18 | 1b-29 | 2 | IC-10 | 0.190 | 0.000 | 0.002 | 1.82 | -0.02 |
| 実施例 19 | 1b-30 | 1 | IC-10 | 0.185 | 0.000 | 0.002 | 1.85 | -0.05 |

【0133】

【表 2】

| | P0-1H (#1 からの変化) | P0-3H (1H からの変化) | P0-20H (1H からの変化) | P0 色調 | P0 後保存 カブリ変動 |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------|----------|-----------------|
| 実施例 1 | 0.020 | 0.003 | 0.000 | 5 | 0.030 |
| 実施例 2 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.005 |
| 比較例 1 | 0.020 | -0.005 | -0.007 | 4 | 0.050 |
| 比較例 2 | 0.015 | -0.008 | -0.010 | 3 | 0.030 |
| 実施例 3 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.003 |
| 実施例 4 | 0.012 | 0.001 | 0.002 | 5 | 0.005 |
| 実施例 5 | 0.008 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.010 |
| 実施例 6 | 0.010 | -0.002 | -0.003 | 5 | 0.010 |
| 実施例 7 | 0.008 | -0.003 | -0.005 | 5 | 0.003 |
| 実施例 8 | 0.013 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.010 |
| 実施例 9 | 0.011 | -0.001 | -0.001 | 5 | 0.010 |
| 実施例 10 | 0.015 | 0.002 | 0.002 | 5 | 0.015 |
| 実施例 11 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.020 |
| 実施例 12 | 0.008 | -0.003 | -0.005 | 5 | 0.005 |
| 実施例 13 | 0.015 | 0.002 | 0.003 | 4 | 0.040 |
| 比較例 3 | 0.025 | 0.005 | 0.008 | 4 | 0.080 |
| 実施例 14 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.010 |
| 実施例 15 | 0.010 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.020 |
| 実施例 16 | 0.012 | 0.002 | 0.002 | 4 | 0.025 |
| 実施例 17 | 0.012 | 0.000 | 0.000 | 4 | 0.030 |
| 比較例 4 | 0.020 | -0.010 | -0.015 | 2 | 0.050 |
| 実施例 18 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.008 |
| 実施例 19 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.003 |

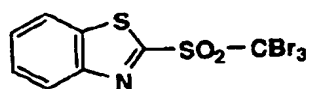
(注)P0:曝射時のプリントアウト

【0134】表1中のAF-1、AF-2、IC-11
～IC-13の化学構造式を下記に示す。

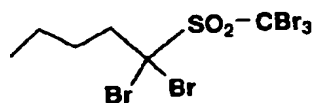
【0135】

【化15】

AF-1



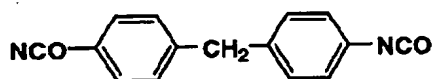
AF-2



IC-11



IC-12



IC-13



【 0 1 3 6 】

【発明の効果】本発明によれば、高感度でかぶりの発生が少なく、保存時のかぶり生成や感度変動が抑制され、特にプリントアウトによるかぶり濃度やその変動、色調劣化が抑制され、プリントアウト後の画像安定性が良好であり、また現像温度を上げるなど条件を強化した場合にかぶりが増す欠点が改良された熱現像写真感光材料が提供される。